

## 羊角棉根的吲哚生物碱

李朝明<sup>1</sup> 苏健\* 穆青<sup>1</sup> 郑惠兰<sup>2</sup> 吴曙光<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup> 中国科学院昆明植物所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

<sup>(2)</sup> 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南勐腊 666303)

## Indole Alkaloids from Roots of *Alstonia mairei*

LI Chao-Ming<sup>1</sup> SU Jian\* MU Qing<sup>1</sup>

ZHENG Hui-Lan<sup>2</sup> WU Shu-Guang<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup>Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

<sup>(2)</sup>Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, Yunnan Mengla 666303)

**Key words** Apocynaceae, *Alstonia mairei*, Indole alkaloids

**关键词** 夹竹桃科, 羊角棉, 吲哚生物碱

**分类号** Q946

羊角棉(*Alstonia mairei*)为夹竹桃科(Apocynaceae)鸡骨常山属植物, 该属植物富含吲哚生物碱, 且多具生理活性, 羊角棉为我国特有种, 滇中地区有分布。具有清热、止痛、止血、排脓生肌的作用; 外用治疗外伤出血、疮毒等(云南省医药公司编, 1993)。

我们从中分到 4 个吲哚生物碱, 分别鉴定为蛇根精(Sarpagine)(1), 四氢鸭脚碱(tetrahydroalstonine)(2), 伪育享宾碱(pseudoyohimbine)(3)和别育享宾(alloyohimbine)(4)。

蛇根精为肾上腺能受体阻止剂, 降压, 但并不减少对心、脑血流的供应, 这对心血管疾病的治疗是一有利因素。四氢鸭脚木碱有扩张血管作用, 特别适用于脑血栓和动脉硬化症治疗。还有降血糖和抗菌消炎的作用。(江纪武等, 1986)

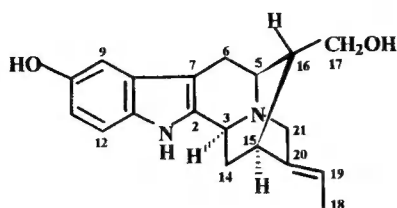
经风干粉碎的 10 kg 羊角棉根粉, 用甲醇回流提取 5 次。回收甲醇, 得甲醇提取物。提取物用 5% 醋酸捏溶、过滤, 得滤清液, 用氯仿萃取, 得氯仿萃取液, 用无水硫酸钠干燥、过滤。回收氯仿, 得氯仿萃取物 A 部分(31.5g)。氯仿萃取后的酸性滤清液, 用氨水碱化至 pH8-9, 然后用氯仿萃取, 氯仿萃取液经无水硫酸钠干燥、过滤、回收氯仿, 得氯仿萃取物 B 部分(33.5g)。余下的水层用正丁醇萃取, 回收正丁醇, 得正丁醇提取物。用甲醇溶解, 析出结晶 AM-10(蛇根精)(1)(6.5g)。

A 部分经硅胶柱层析, 用甲醇-氯仿梯度洗脱, 收集流份。从甲醇-氯仿 5:95 流份中得 AM-7 晶(四氢鸭脚木碱)(2), (2.03g)。

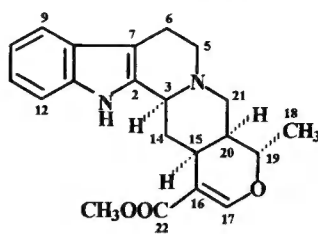
B 部分经硅胶柱层析, 用甲醇-氯仿梯度洗脱、收集流份。从甲醇-氯仿 7:93 流份中, 得到 AM-4 晶(伪育享宾)(3)。从甲醇-氯仿 1:9 流份中, 得到 AM-5 晶(别育享宾)(4)。

蛇根精(Sarpagine AM-10)(1): 白色棱柱状结, mp 300~310℃(d),  $[\alpha]_D^{24.4^{\circ}} = +48.65(c, 1.483)$ , 吡啶  $C_{19}H_{22}N_2O_2(M^+ 310)$ ,  $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3300(宽, 强),  $UV\lambda_{\max}^{EtOH} nm(log\epsilon)$ : 208(3.39), 225.5(3.34), 278.5(2.90); MS  $m/z$ : 310( $M^+$ ), 279(28), 198(5), 185(100), 172(5), 156(10), 146(3), 130(3), 115(3), 91(15), 79(38), 53(40), 41(65)。提示该化合物可能是吲哚生物碱。从  $^{13}C$  NMR 和

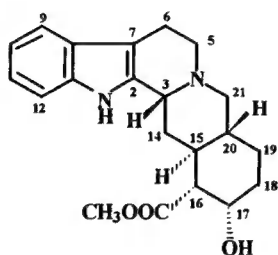
\* 云南中医学院 90 级毕业实习生



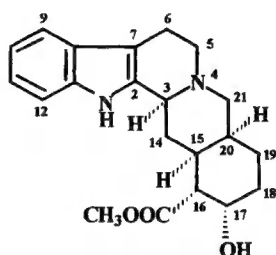
AM-10 (1)



AM-7 (2)



AM-4 (3)



AM-5 (4)

表 1 化合物 1, 2, 3 和 4 的  $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移值Table 1  $^{13}\text{C}$  NMR data of compound 1, 2, 3 and 4

C	1 (AM-10)	2 (AM-7)	3 (AM-4)	4 (AM-5)
1				
2	137.4(s)	134.6(s)	132.8(s)	132.5(s)
3	54.4(d)	59.82(d)	55.3(d)	56.7(d)
4				
5	49.8(d)	53.5(t)	52.2(t)	50.9(t)
6	26.8(t)	21.8(t)	17.5(t)	16.9(t)
7	127.9(s)	108.1(s)	107.8(s)	107.9(s)
8	138.5(s)	127.2(s)	128.7(s)	127.7(s)
9	111.1(d)	118.0(d)	116.5(d)	118.0(d)
10	150.2(d)	119.3(d)	119.8(d)	119.4(d)
11	114.7(d)	121.3(d)	122.0(d)	121.5(d)
12	101.2(d)	110.8(d)	112.0(d)	111.2(d)
13	140.2(s)	136.1(s)	137.7(s)	135.8(s)
14	33.6(t)	34.3(t)	24.9(t)	34.1(t)
15	44.4(d)	31.4(d)	34.0(d)	39.4(d)
16	27.4(d)	109.6(s)	55.8(d)	53.5(d)
17	63.4(t)	155.7(d)	66.9(d)	71.9(d)
18	12.5(q)	18.5(q)	35.3(t)	32.0(t)
19	109.8(d)	72.5(d)	25.2(t)	27.8(t)
20	101.8(s)	38.5(d)	37.0(d)	36.7(d)
21	55.6(t)	56.3(t)	50.5(t)	50.9(t)
22		167.9(s)	175.4(s)	175.0(s)
23		51.1(q)	52.2(q)	51.9(q)

$^1\text{H}$  NMR 可以看出该化合物有 1 个甲基, 4 个亚甲基, 8 个次甲基, 6 个季碳, 2 个羟基及一个  $-\text{NH}$ , 通过与文献对照, 该化合物鉴定为蛇根精 (Sarpagine)(1), (Chen 等, 1983)

四氢鸭脚木碱 (tetrahydroalstonine, AM-7)(2), 白色结晶, mp 223–225 $^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24.9} = -82.11(\text{c}, 0.8, \text{吡啶})$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23.2} = -106.77^{\circ}(\text{c}, 0.48, \text{CHCl}_3)$ ,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3(\text{M}^+ 352)$ ,  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}: 3390(-\text{NH})$ ,

1690(C=O), 1620(C=C), 1085;  $UV\lambda_{\max}^{EtOH}$  nm(log $\epsilon$ ): 205(4.28), 226(4.63), 274.5(3.90), 281(3.90), 289(3.81). MS(m/z): 352(M<sup>+</sup>), 337, 321, 293, 251, 249, 235, 223, 209, 184, 169, 156, 154, 143, 129, 115, 91, 77. 提示可能是吲哚生物碱, 从<sup>13</sup>C NMR 和<sup>1</sup>H NMR 看出该化合物有 2 个甲基, 4 个亚甲基, 9 个次甲基及 6 个季碳. 通过与文献对照, 鉴定为四氢鸭脚木碱(tetrahydroalstonine)(2)(江纪武等, 1986).

伪育享宾(pseudoyohimbine, AM-4)(3), 白色粉末,  $[\alpha]_D^{25.4} = +24.3^\circ$  (c, 0.8, 吡啶), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sup>+</sup> 354),  $IR\nu_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3425(-NH), 3320(-OH), 1710(C=O);  $UV\lambda_{\max}^{EtOH}$  nm(log $\epsilon$ ): 206(4.17), 225(4.47), 272(3.76), 282.5(3.81), 290(3.74). MS(m/z): 具有 184, 169, 156, 143 等特征裂片峰, 提示为吲哚生物碱. 与文献对照鉴定为伪育享宾(pseudoyohimbine)(3)(徐任生, 1993)

别育享宾(alloyohimbine AM-5)(4), 白色粉末, mp. 139–140°C,  $[\alpha]_D^{24.0} = -76.7^\circ$  (c, 0.48, 吡啶),  $IR\nu_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3400, 3290, 1700,  $UV\lambda_{\max}^{EtOH}$  nm(log $\epsilon$ ): 203(4.03), 225(4.42), 283(3.73), 290(3.66), MS(m/z): 具有 184, 169, 156, 143 等特征裂片峰. <sup>13</sup>C NMR 和<sup>1</sup>H NMR 谱与伪育享宾(AM-4)相似. 唯旋光度差别很大, 仔细与文献对照鉴定为别育享宾(alloyohimbine)(4)(徐任生, 1993).

## 实验部分

熔点用 Kofloer 显微熔点测定仪测定, 未经校正; IR 用 PE-577 型分光光度计; MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪 EI-70eV 测定; 核磁共振用 Bruker AM-400 型波谱仪, 以 C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 为溶剂. TMS 为内标. 各种层析用硅胶及硅胶 G, 均为青岛海洋化工厂出品.

蛇根精(Sarpagine AM-10)(1): C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M<sup>+</sup> 310),  $IR\nu_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3300, 2920, 1620, 1450, 1210, 1160, 1140, 795, 750; <sup>1</sup>H NMR(δ ppm, CDCl<sub>3</sub>): 10.37(1H, s, -NH), 7.03(1H, d, J=8.8Hz, Ar-H), 6.65(1H, d, J=2.4Hz, Ar-H), 6.49(1H, d, J=6.0Hz, Ar-H), 3.95(2H, d, J=8.0Hz, 17-Hz), 1.57(3H, d, J=11.6Hz, 18-CH<sub>3</sub>), 5.29(1H, d, J=6.0Hz, 19-H).

四氢鸭脚木碱(tetrahydroalstonine AM-7)(2): C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sup>+</sup> 352),  $IR\nu_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3390, 2950, 2800, 1690, 1620, 1430, 1310, 1275, 1200, 1085, 750. <sup>1</sup>H NMR(δ ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.97(1H, s, -NH), 7.43(1H, d, J=7.5Hz, Ar-H), 7.23(1H, d, J=7.5Hz, Ar-H), 7.12(2H, m, Ar-H), 4.49(1H, m, 17-H), 3.75(3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 1.39(3H, d, J=6.6Hz, 19-CH<sub>3</sub>).

伪育享宾(pseudoyohimbine, AM-4)(3): C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sup>+</sup> 354),  $IR\nu_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3425, 3320, 2920, 1710, 1450, 1250, 1090, 1030, 750; MS(m/z): 354(M<sup>+</sup>), 339, 295, 221, 209, 197, 184, 169, 156, 144, 129, 115, 107, 89, 79, 67, 55, 41. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.36(1H, d, J=7.6Hz, Ar-H), 7.28(1H, d, J=8.0Hz, Ar-H), 6.99(2H, m, Ar-H), 3.60(3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.29(1H, m, 17-H).

别育享宾(alloyohimbine, AM-5)(4): C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sup>+</sup> 354), MS(m/z): 354(M<sup>+</sup>), 184, 169, 156, 143, 123, 59; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.69(1H, s, -NH), 7.46(1H, d, J=7.7Hz, Ar-H), 7.40(1H, d, J=3.4Hz, Ar-H), 7.14(2H, m, Ar-H), 3.60(3H, s, -OCH<sub>3</sub>).

## 参考文献

- 云南省药材公司编, 1993. 云南省中药资源名录. 北京: 科学出版社, 423  
江纪武, 肖庆祥, 1986. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 924, 1032.  
徐任生, 1993. 天然产物化学. 北京: 科学出版社, 203  
Chen W M, Yan Y P, Liang X T 1983. Alkaloids from roots of *Alstonia Yunnanensis*. *Planta Med*, 49: 62